

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720111150072

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

聚硫醇固化剂的制备及其活性研究

Study on the Preparation and Life of Polymercaptan Curing  
Agent

廖 毅 彬

指导教师姓名: 邹 友 思 教 授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2014 年 月

聚硫醇固化剂的制备及其活性研究

廖毅彬

指导教师

邹友思  
教授

厦门大学

# **Study on the Preparation and Life of Polymercaptan Curing Agent**



A Thesis Presented for Master of Science  
at Ximen University

By

**Yibin Liao**

**Advisor: Prof. Yousi Zou**

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

May 2014

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为( )课题(组)的研究成果，获得( )课题(组)经费或实验室的资助，在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论 .....	1
1.1 环氧树脂概述.....	1
1.1.1 环氧树脂定义.....	1
1.1.2 环氧树脂的分类、各自特性及应用.....	1
1.2 环氧树脂固化剂.....	4
1.2.1 环氧基团及羟基的化学反应.....	5
1.2.2 环氧树脂固化剂定义及分类.....	7
1.2.3 胺类固化剂.....	10
1.2.4 酸酐固化剂.....	11
1.2.5 多胺与硫脲的加成物.....	11
1.2.6 聚硫醇固化剂.....	12
1.3 环氧树脂固化的三个阶段.....	18
1.4 环氧树脂固化促进剂.....	19
1.5 本文的研究意义和主要内容 .....	20
第二章 聚醚型聚硫醇固化剂的制备研究.....	22
2.1 前言 .....	22
2.2 实验部分 .....	23
2.2.1 实验原料.....	23
2.2.2 实验仪器.....	23
2.2.3 实验步骤.....	24
2.3 实验表征 .....	25
2.4 结果与讨论 .....	26
2.4.1 中间体 PCE 及 PSH 的红外表征及巯基含量的相对比较.....	26
2.4.2 中间体 PCE 及 PSH 的核磁表征.....	28

2.4.3 加料方式的选择.....	32
2.4.4 催化剂种类的选择.....	32
2.4.5 催化剂用量的影响.....	33
2.4.6 PCE 合成反应温度的影响 .....	33
2.4.7 PCE 合成反应时间的影响 .....	34
2.4.8 环氧基与羟基摩尔比的影响.....	35
2.4.9 亲核反应溶剂的影响.....	36
2.4.10 中和度对硫醇固化剂稳定性的影响.....	36
2.4.11 环氧树脂用量对固化物性能的影响.....	37
2.4.12 聚硫醇与环氧树脂固化物吸水性表征.....	38
2.4.13 聚硫醇与环氧树脂固化物热稳定性表征 .....	40
2.5 本章小结 .....	41
<b>第三章 聚硫醇固化剂的活性持久性研究 .....</b>	<b>42</b>
3.1 前言 .....	42
3.2 实验部分 .....	42
3.2.1 实验原料.....	42
3.2.1 实验仪器.....	43
3.2.2 实验步骤.....	43
3.3 实验表征 .....	43
3.4 结果与讨论 .....	44
3.4.1 $P(SH)_4$ 的活性寿命表征及失活机理.....	44
3.4.2 $P(SH)_3$ 和 $P(SH)_6$ 的活性寿命表征.....	50
3.5 本章小结 .....	53
<b>第四章 胺类促进剂对聚硫醇/环氧树脂固化体系的影响研究.....</b>	<b>54</b>
4.1 前言 .....	54
4.2 实验部分 .....	54
4.2.1 实验原料.....	54
4.2.2 实验仪器.....	55

4.2.3 实验步骤.....	55
4.3 实验表征 .....	56
4.4 结果与讨论 .....	56
4.4.1 伯胺、仲胺、叔胺对聚硫醇/环氧树脂固化凝胶时间的影响 .....	56
4.4.2 几类叔胺类及多元胺对聚硫醇/环氧树脂固化促进效果的影响 ...	58
4.4.3 不同用量的三乙烯二胺、二乙烯三胺对聚硫醇/环氧固化物粘接性的影响.....	60
4.4.4 不同用量的三乙烯二胺、二乙烯三胺对聚硫醇/环氧固化物热性能的影响.....	61
4.5 本章小结 .....	62
第五章 全文总结 .....	64
参考文献 .....	66
硕士期间发表的论文 .....	71
致 谢.....	72

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter I Review.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction of epoxy resin.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 The definition of epoxy resin.....	1
1.1.2 Classification, characteristics and applications.....	1
<b>1.2 The curing agents of epoxy resin.....</b>	<b>4</b>
1.2.1 Chemical reactions of epoxy groups and hydroxyl.....	5
1.2.2 Definition and classification .....	7
1.2.3 Amine curing agents .....	10
1.2.4 Acid anhydride curing agents.....	11
1.2.5 Polyamine-thiourea adducts .....	11
1.2.6 Polymercaptan curing agents .....	12
<b>1.3 The three stages of the epoxy resin curing .....</b>	<b>18</b>
<b>1.4 The curing accelerators of epoxy resin .....</b>	<b>19</b>
<b>1.5 Research content and purpose of this dissertation.....</b>	<b>20</b>
<b>Chapter II Study on preparation of polyether Polymercaptan curing agent .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Experimentals .....</b>	<b>23</b>
2.2.1 Reagents and materials .....	23
2.2.2 Instruments.....	23
2.2.3 Experimental procedure .....	24
<b>2.3 Characterization .....</b>	<b>25</b>
<b>2.4 Results and discussions .....</b>	<b>26</b>
2.4.1 Characterization of PCE and PSH by FT-IR and comparasion of	



hydrosulfuryl content .....	26
2.4.2 Characterization of PCE and PSH by $^1\text{H}$ NMR .....	28
2.4.3 The comparasion of feeding ways .....	32
2.4.4 The influence of the kind of catalyst .....	32
2.4.5 The influence of catalyst dosage .....	33
2.4.6 The influence of reaction temperature on synthesis of PCE .....	33
2.4.7 The influence of reaction time on synthesis of PCE .....	34
2.4.8 The influence of molar ratio of epoxy group and hydroxyl .....	35
2.4.9 The influence of solvent on nucleophilic reaction .....	36
2.4.10 The influence of neutralization degree on stability of polymercaptan curing agent .....	36
2.4.11 The influence of epoxy resin dosage on the properties of cured resin .....	37
2.4.12 Hydroscopicity of polymercaptan and epoxy resin .....	38
2.4.13 Thermal stability of polymercaptan and epoxy resin .....	40
<b>2.5 Chapter conclusion .....</b>	<b>41</b>
<b>Chapter III Study on active lifetime of polyester polymercaptan curing agent .....</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>42</b>
<b>3.2 Experimentals .....</b>	<b>42</b>
3.2.1 Reagents and materials .....	42
3.2.1 Instruments .....	43
3.2.2 Experimental procedure .....	43
<b>3.3 Characterization .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4 Results and discussions .....</b>	<b>44</b>
3.4.1 The lifetime and deactivation mechanism of $\text{P}(\text{SH})_4$ .....	44
3.4.2 The lifetime of $\text{P}(\text{SH})_3$ and $\text{P}(\text{SH})_6$ .....	50
<b>3.5 Chapter conclusion .....</b>	<b>53</b>
<b>Chapter IV Study on the effect of amine curing agents on the polymercaptan/epoxy curing system .....</b>	<b>54</b>

<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>54</b>
<b>4.2 Experimentals .....</b>	<b>54</b>
4.2.1 Reagents and materials .....	54
4.2.2 Instruments.....	55
4.2.3 Experimental procedure .....	55
<b>4.3 Characterization .....</b>	<b>56</b>
<b>4.4 Results and discussions .....</b>	<b>56</b>
4.4.1 The effect of primary amine, secondary amine and tertiary amine on the gelation time of polymercaptan/epoxy curing system .....	56
4.4.2 The promotion effect of several tertiary amine and multiple amine on the curing of polymercaptan/epoxy curing system .....	58
4.4.3 The effect of dosage of triethylene diamine and amine on adhesion performance of cured epoxy resin by polymercaptan.....	60
4.4.4 The effect of dosage of triethylene diamine and amine on thermal properties of cured epoxy resin by polymercaptan .....	61
<b>4.5 Chapter conclusion .....</b>	<b>62</b>
<b>Chpater V Conclusion .....</b>	<b>64</b>
<b>References .....</b>	<b>66</b>
<b>Publications in the master degree duration.....</b>	<b>71</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>72</b>

## 摘 要

环氧固化剂种类繁多,但大多数固化剂存在固化温度高或固化速度慢等缺点,而聚硫醇在叔胺的促进下显示出优异的低温快速固化性能。目前,聚醚型聚硫醇全靠进口,为填补国内这方面空白,本文对聚醚型聚硫醇的实验制备做了大量研究。另外,研究了促进剂对不同类型聚硫醇活性的影响及几种促进剂对聚硫醇/环氧树脂固化促进效果的影响,具体工作内容如下:

本文以结晶四氯化锡为催化剂,环氧氯丙烷(ECH)、聚醚多元醇(GE303)为原料合成中间体PCE,并用硫化钠与PCE进行亲核反应合成了聚醚型聚硫醇PSH。对合成的中间体PCE及聚硫醇PSH进行了FT-IR和 $^1\text{H-NMR}$ 表征,证明环氧氯丙烷与羟基反应完全,且第二步的亲核取代反应顺利进行。成功进行了聚醚型聚硫醇的实验室合成并系统地研究了合成工艺及各种影响因素,即对合成中间体PCE的反应条件:催化剂种类、催化剂用量、反应温度、反应时间、加料方式、环氧基与羟基摩尔比等进行了研究,探讨了硫化钠法合成PSH反应中溶剂的选择、中和度等影响因素,确定了较好的工艺路线。并测定了不同反应时间下PCE的 $^1\text{HNMR}$ 谱图,以此计算反应过程中环氧氯丙烷的转化率。通过测试聚硫醇PSH/环氧树脂E-51固化体系的粘接强度和凝胶时间,确定了聚硫醇/环氧树脂体系的较佳用量比为1:1。研究了环氧树脂/聚硫醇涂膜固化物的耐水性,结果显示有较高的吸水率。对聚硫醇/环氧树脂的固化产物进行TGA表征,结果显示固化产物有较好的热稳定性。

本文以2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)作为聚硫醇促进剂,探讨了其对聚醚型聚硫醇和两种聚酯型聚硫醇的影响,研究了聚硫醇的活性寿命,对比这几种聚硫醇活性寿命的差异。通过红外、 $^1\text{H-NMR}$ 和凝胶时间的测试表征了聚硫醇的活性寿命,发现季戊四醇巯基乙酸酯 $\text{P}(\text{SH})_4$ 存在失活问题;通过红外、 $^1\text{H-NMR}$ 表征其活性下降前后聚硫醇基团的变化,并提出了可能导致其活性下降的机理及实际应用的方法。

本文以多种伯胺、仲胺、叔胺为聚醚型聚硫醇固化促进剂,通过探讨不同促进剂及其含量对该胶粘剂的相容性、凝胶时间的影响,确定各类促进剂对聚硫醇的促进效果。开发了价格低廉、促进效果好的两种新型聚硫醇/环氧树脂固化体

系促进剂二乙烯三胺和三乙烯二胺,研究了这两种促进剂的用量对胶粘剂的凝胶时间、粘接强度、热稳定性的影响。与常用促进剂 DMP-30 促进效果作比较,发现聚硫醇/环氧树脂固化促进剂二乙烯三胺、三乙烯二胺对聚醚型聚硫醇有较好的促进效果,固化物有良好的热稳定性和粘接强度。用二乙烯三胺、三乙烯二胺作为聚硫醇固化促进剂迄今未见报道。

**关键词:** 聚硫醇; 凝胶时间; 活性; 粘接强度; 促进剂

## Abstract

There is a wide range of epoxy-curing agents. However, most of them have some common shortcomings, for instance, high curing temperature and long curing time. What pleases us is that polymercaptan shows excellent curing performance with the help of tertiaryamine. Nowadays, the domestic polyether polymercaptan relies heavily on imports. To fill in the blank this area, we did plenty of experiments on the synthesis of polyether polymercaptan. The effects of accelerator on the curing performance of polymercaptan were studied. The specific contents are shown as follows.

An intermediate PCE was synthesized by using epichlorohydrin (ECH) and polyether glycol (GE303) as starting materials, and stannic chloride pentahydrate as catalyst. After reacted PCE with sodium sulfhydryl reaction, polymercaptan were obtained. The midbody PCE and polymercaptan were characterized by FT-IR and  $^1\text{H}$ NMR. The results demonstrated that the reaction of epoxy group with hydroxyl and the success of the following nucleophilic substitution. Polyether Poly mercaptan was synthesized in laboratory successfully. The synthesis process and various influencing factors was studied systematically. The reacting conditions during the synthesis of intermediate, including the species and quantity of catalyst, reaction temperature and time, the way of addition, the ratio of epoxy group to hydroxyl group were studied. The effects of solvents, degrees of neutralization on the synthesis of polymercaptan were discussed. The conversion rate of epoxy chloropropane was calculated based on  $^1\text{H}$ NMR spectra of the PCE under different reaction times. When the dosage ratio of polymercaptan/epoxy resin was 1:1, the curing system showed a proper gel time and a good bond strength. The water resistance property of cured resin film was characterized by water absorption. The results showed a higher water absorption than that of polyamide/epoxy resin curing system. Cured resin was also characterized by TGA in order to demonstrate the high thermal stability.

The lifetimes of polyether polymercaptan and polyester polymercaptan curing

agents were compared in this paper. The lifetime was studied by IR,  $^1\text{H}$ NMR and gelation time. The results revealed that polyester polythiols ( $\text{P}(\text{SH})_6$ ) and polyether polythiols ( $\text{P}(\text{SH})_3$ ) composed of 3-mercaptopropionic acid showed a long lifetime by using trialkylamine as accelerator, while polyester polythiols  $\text{P}(\text{SH})_4$  composed of 2-mercaptopropionic acid showed a decrease in curing activity and deactivated within two months. Possible mechanism of the decrease in curing activity was proposed based on the investigation of key group change during the deactivation by IR and  $^1\text{H}$ NMR.

Some kinds of primary amine, second amine, tertiary amine were chosen as the accelerators of polyether polythiols epoxy curing agents. The different accelerating effects of these additives were determined by taking compatibility and gelation time of the adhesive into account. New epoxy/polythiol curing accelerators, which were diethylenetriamine and triethylenediamine, at a low price and with good accelerating performance were developed. Effects of the amount of these accelerators on the gel time, adhesive strength and thermal stability of the curing agent were discussed in details. It turned out that both diethylenetriamine and triethylenediamine showed better accelerating effect on polyether-type polythiol when compared with a common used accelerator DMP-30. The curing product showed good thermal stability and adhesive strength.

**Key Words:** Polythiol; Gel time; Liveness; Bond strength; Accelerant

# 第一章 绪 论

## 1.1 环氧树脂概述

### 1.1.1 环氧树脂定义

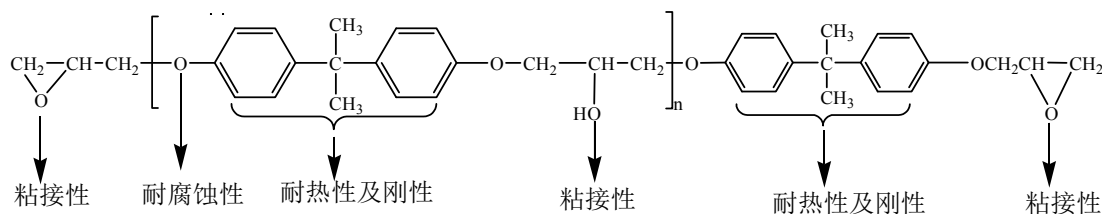
由一个氧原子与两个碳原子形成的环称为环氧环或环氧基团,而含有这种环结构的化合物则统称为环氧化合物(Epoxy)。环氧树脂(Epoxy Resin)又称作人工树脂、人造树脂、树脂胶,泛指一个分子中含有两个或两个以上环氧基,以脂肪族、芳香族或脂环族等有机化合物作为骨架,能在某些特殊化学基团的存在下进行开环反应形成三维交联网状热固性产物的一类高分子低聚物<sup>[1-2]</sup>。环氧树脂可以是固态也可以是液态,它们的相对分子质量都不大,其单独使用并无实际意义,只有和固化剂反应形成体型网络结构后,才能表现出一系列优异的性能,如优异的机械性能、热稳定性等,才具有卓越的实用价值<sup>[3-4]</sup>。

### 1.1.2 环氧树脂的分类、各自特性及应用

环氧树脂的种类众多,规范的系统分类比较困难,但一般可根据化学组成分类<sup>[4]</sup>为缩水甘油类环氧树脂、非缩水甘油类环氧树脂及混合型环氧树脂(化学结构中存在两种不同类型的环氧基)。缩水甘油类环氧树脂大致可分为:缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂,非缩水甘油类环氧树脂主要是脂环族环氧树脂,此外还有环氧化烯烃类、新型环氧树脂。

#### 1. 缩水甘油醚型环氧树脂

这种环氧树脂是由环氧氯丙烷 ECH 与多元酚(如双酚 A、二酚基甲烷等)或多元醇(如丙三醇、季戊四醇等)经化学反应而制得的。目前实际使用的环氧树脂中大多数属于该类型,故本文将主要介绍该类型。其典型代表是双酚 A 型环氧树脂,双酚 A 型环氧树脂的原料来源丰富、成本较低且综合性能优良,因此其产量最大,约达全球环氧树脂总产量的 80%,被称为通用型环氧树脂。其结构式如下:



双酚 A 型环氧树脂含有高活性的环氧基及可反应的羟基，以及醚键等极性基团，这些独特的化学结构决定了它许多优异的性能，主要有以下几个方面<sup>[4-5]</sup>：

(1) 力学性能高；(2) 附着力强；(3) 固化收缩率小；(4) 工艺性好；(5) 电绝缘性优良；(6) 稳定性好；(7) 良好的耐热性。

此外，其也有一些缺点，如耐候性差，含有芳香醚键的固化物经阳光（主要是紫外光作用）照射后易降解断链，因此不宜用作户外的面漆。另外，环氧树脂不容易在低温下进行固化，一般需在 10℃ 以上固化，在 10℃ 以下则固化不快。

双酚 A 型环氧树脂具有以上的许多优点，因而它的应用遍及各行各业，在防腐涂料、胶粘剂、复合材料、浇注料、灌封料、模塑料、土建材料、电子元器件封装材料、印刷电路板基体材料、电工绝缘材料和高技术材料等领域具有非常广泛而又不可替代的应用。

缩水甘油醚型环氧树脂还有其他市场上常用类型，如双酚 F 型环氧树脂、酚醛环氧树脂、氢化双酚 A 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、溴化环氧树脂等。与双酚 A 型环氧树脂相比下，其它种类的环氧树脂也各具特色，主要用于对性能有特殊要求的应用领域<sup>[4]</sup>。双酚 F 型环氧树脂具有低粘度、流动性好、浸润性好、工艺性优异等特点，它适用于低温场合，如冬季户外施工的低溶剂涂料和胶粘剂，以及做绝缘浸渍漆的原料。双酚 S 型环氧树脂具有耐热性很高、力学强度高优点，可作为制造碳纤维复合材料及其它高性能环氧复合材料用的基体树脂。氢化双酚 A 型环氧树脂具有粘度低、凝胶时间长，其固化物的最大优点是优良的耐候性，故可用于户外电器的浇铸及耐候性的防腐蚀涂料。酚醛环氧树脂的特点是每分子的环氧官能度高于 2、刚性基团含量高，其固化物具有交联密度大、力学强度高，且其耐化学药品性、耐腐蚀性、绝缘性以及耐热性比双酚 A 型环氧树脂好，但漆膜附着力稍差、比较脆，一般要求较高的固化温度，常用作集成电路和电子电路、电子元器件的封装材料、耐热层材料及涂料。溴化环氧树脂因分子中含有阻燃溴元素，故其阻燃性能高，作为阻燃型环氧树脂，可应用在



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库